

204-292

AU 112 47311

JA 0134792

NOV 1973

F3

ORIGINAL

105038/06	E36 J03	KOGY 14 07 75	E(3) - A) J(3 - B).	125
IND RES INST OF JAPAN (TOKYO)				
14 07 75-JA-085976 (24.11.28) C255-01/04				
Hydrogen generation appts. - comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water				
<p>Full Patentees: Ind. Res. Inst. of Japan; Tokyo Kagaku Seiki KK.</p> <p>Appts. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolysing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for H_2 at one end, and a tubular anode with an entrance for H_2 at one end, and an exit for excess H_2 at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main component.</p> <p>When water is electrolysed in this appts. an excess of ordinary H_2 w. r. t. H_2 produced cathode is introduced from the entrance for H_2 and reacted with O_2 which is produced from the water. The excess H_2 is then let out through the exit for excess H_2.</p> <p>The amt. of the H_2 produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis.</p> <p>(50p55)</p>				
				251134792

both electrodes
are of Pd

COPY

日本国特許庁

特許出願公開

公開特許公報

昭53-134792

51 Int. Cl.²
C 25 B 1 01

識別記号

52 日本分類
14 C 111
11 C 2

序内整理番号
7059-41
7059-41

公開 昭和53年(1978)11月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

超高圧度加圧水素の発生方法及び発生装置

三鷹市北野 2-5-7

特 願 昭50-85976

出 願 人 財団法人工業開発研究所

22 出 願 昭50(1975)7月14日

東京都中央区新川 2 の 1 の 7

22 発 明 者 田村孝彦

同 東京科学精機株式会社

三鷹市北野 2-5-7

東京都大田区久が原 4 の 3 の 10

22 出 願 人 田村孝彦

代 理 人 弁護士 砂川五郎 外 1 名

明 細 書

圧水素の発生装置。

1. 発明の名称

超高圧度加圧水素の発生方法及び発生装置

3. 発明の具体的な説明

本発明は水を電解することにより、任意の場所での必要の圧力、かつの量の超高圧度水素を発生せしめる方法及び発生装置に関する。

2. 特許請求の範囲

(1) パラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状容器と、パラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素送出口を有する管状容器との対接を使用して水を電解し、その陰極部で発生した水素の量より常に過剰の水素を前記水素導入口から導出し、過剰の水素を水素送出口から排出することを特徴とする超高圧度加圧水素の発生方法。

超高圧度水素は、ガスクロマトグラフィーにけるキャリアーガスとして、超高圧度検出器として用途の広い水素分析器及び水素イオン検出器の水素源、及び電解による超高圧度ガス除去法において不活性ガスに置き換えるための水素源として広範な用途を有している。

(2) パラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状容器と、パラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素送出口を有する管状容器とが電解槽内に設置されていることを特徴とする超高圧度加

発生装置。従来のような用途に使用する少量の超高圧度水素ガスとしては主として通常の電解法によつて得られた不純のガスを夾雑する水素ガスを同様に任意の圧力に調整し、使用に際して圧力調整を必要として使用する方法により得られたものが用いられていた。しかしながらその純度は約 99.9999% 程度であり、純度は使用目的によつては不足すべきものであつた。

その止むべきは重く、大きい害を招きかねばならないという欠点があるばかりでなく、不純の水素ガス漏れによる爆発の危険も隠れかねた。

使用場所での高圧の水を導出する方法は水素溶解している酸素、窒素、水素ガスが水素ガス中に混入しているから上記使用目的に適した高圧の水素を得るためには適しない（以下通常水素ガスと略す）。

更に、パラジウム合金膜が高圧で水素ガスのみを選択的に透過させ、他の気体物質はほとんど完全に透過させることがないという特性を利用して、従来の方法で得られる不純物を含有する水素ガスを圧縮後加圧（通常5～10気圧）した後、この膜を透過させる方法も提案されている。この方法によればほとんど超純度の水素ガス（ファイブナイン以上）を安易に生産して得ることができるが、原料として使用する通常水素ガスの圧力より高い圧力の純

(3)

度のもので得た水素は閉鎖系面全体から管外に脱出し、その間に電解液より発生した酸素と反応して水になり、水の酸素より酸素は高圧かつ高純度の電解液に溶解水を補給するという出費を免れる必要がない。

しかしながら、この方法は水素ガスが消費されることのない超純度のクロマトグラフ分析にしか適用できない。即ち水素ガスを消費する分析装置は、水素発生装置を使用するための水素源として水素ガスを使用する場合は、脱気より発生し消費された水素も反応して、水を補給しなければならず、しかもその補給は時々・頻りに必要とされなければならないのである。ところで高圧の電解槽への水の補給は爆発の危険があるのみならず高圧の水を水素ガスの使用目的に於いて自動的に圧入することと可能ならしめるような特殊ポンプが必要となる。しかしながら、このような特殊ポンプは現在、未だ開発されていない。従って、水素発生型の用途へのこの方法の適用は本発明の要るべくもなっていない。

(4)

特開353-134792(2)

ガス系を生成させることは出来ない。それ故に電解液を加圧するための圧縮機を必要とするから、装置が全体として大型になるばかりでなく、その高圧の水素の使用量を適宜調節することが出来ず、また爆発の危険も隠れていない。

最近、ジェイ・イー・ラブロック

(J. E. Lovelock) 等は、パラジウム合金を主成分とする一様な閉じた管状膜と一腔を閉じたパラジウム合金製管状膜とを対峙して使用し、苛性カリ及び水酸化ナトリウム等に少量の水を投入した腔を電解液とした高圧の電解液（160～250℃）を使用して水を導出し、管状膜の内腔に発生した水素ガスを高純度のクロマトグラフ分析用のキャリアーガスとして使用したのち使用後の水素ガスを管外に排出することにして絶えず管状膜に腐く方法を提案している（アナリタイケム・ケミストリー（Anal. Chem.）42巻9号、1970年8月、969頁参照）。この方法では、電解液に比して高純度の超純度水素ガスが得られる。そして高

(5)

のである。

本発明者はこうして水素を消費しながら標準かつ安全で超純度の水素を発生せしめる方法を開発すべく、研究を重ねた結果、その高圧の水素ガスの消費量に応じて、それより過剰の水素ガスをパラジウム電極を用いる電解槽の閉鎖系に導入し、過剰分を系外に排出させることにより、簡単に安全に、コンパクトな装置で超純度の水素を発生させることができ、しかも電解槽を制御するだけで、所望の水素量を自動的に発生せしめることを見出した。

即ち、本発明の水素発生装置は、パラジウム合金を主成分とし一腔に水素の出口を有する管状膜と、パラジウム合金を主成分とし、一腔に水素の入口、他腔に超純水素の出口を有する管状膜とが電解槽内に設置されていることを特徴とする。

本発明方法では、この水素発生装置を使用して水を電解し、超純度の水素を発生せしめる

(6)

入るの入口より導入する通常の気体ガスは、内
部で容易に溶解される市販の気体ガスでもよいが、
内部での使用を避けたい場合には、第一溶化
での通常の溶解法で発生させた気体と接触物を有
する水素を生成する。即ち、導入される気体ガ
スは、純粋なものである必要はなく、気体中の微
量成分以下程度の不純物の含有。例えば水素、
酸素等の物質を含まなければよい。実験結果に
よれば、酸素、窒素、炭酸ガス、不活性ガス、
水、少量の溶解物質、通常の水溶解法で発生す
る水素に匹敵する不純物は何ら本発明の発生法
の溶解法に有害な影響を及ぼすところはない。
また、水素の圧力も標準気圧で充分である。
そして導入される気体ガス量は、溶解により発

第106頁有了今。この際松上及び尾崎2氏、
志部8氏は控されて、徳川侯3を連れ九郎殿御
7氏に召合はれる。徳川侯3氏と一ツノウキと
つて、所望の無益度氏加算される。

(9)

即ち、船舶より発生した水素の量より脱分溶媒
なしてあれば足りる。

ネホ明の水素元素と混合使用する場合、パラジウムは、例えばパラジウム25%と銀又は金25%の合金から成る塊の形であり、通常槽中に1立方メートル以上正確に設置することが出来る。触媒物としては、濃硫酸、例えば水酸化カリウム67.5%、水酸化リチウム10.0%及び水22.5%より成る状態物を使用する。通常は160〜250℃の温度で実施する。

本発明方法によれば、超臨界流体がガスが
フアラデーの電池に役立てる。

次に、函面に就いて本兄明を詳述する。

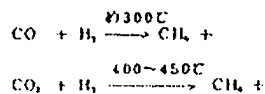
第1図及び第2図において、パラジウム合金を主成分とする管状触媒1は、その一端が封閉されており、触媒内は、高純度酸素流使用状態の水素を供給するための水素送出口4を有する。パラジウム合金を主成分とする管状触媒2は、その一端に通気水素導入口5、触媒内側水素

水素導入口より導入され、通常の水道のつり、
過剰の水素及び不純物は、排水水処理出口から
系外に排出され、最終に海へ、又は水素分が
多いときは、蓄火燃焼させて低劣化するものと
できる。

水素導入口より導入する過剰水素は、図290に示すように、自動逆止弁及び逆止加圧（5〜10kg水酸化ナトリウム水溶液）により過剰の逆止弁を使用して発生させるわけに注意されたい。ここで発生した過剰の水素を水素導入口より、パラジウム閥値2の水素導入口より導入しながら、逆止弁7内での逆止を行なう。この場合は、此等の逆止弁内は水素導入口より、比容の減量計（図示せず）により、自動的に過剰水素の量として水の補給を行なう。こうしては明瞭な操作で、本発明の発生器により安全に逆止弁内逆止水素が導かれる。その公称圧力も逆止弁も使用する必要がないので、装置は全圧としても極めてコンパクトなものとなることから見ては、この図

用施設への持ち運びも容易である。

本発明方法によれば、電解装置を制御するだけで、純粋純度水の量を調節できるので、純水の水質純度と純度純度と自由で純度の純水水素ガス発生量の時間的変化が大きい場合に特に好適に利用される。その一例として、第2図に水素イオン透過膜を用いるガスクロマトグラフに直接連通する場合を示した。本発明方法により発生させた超純純度加水素水、水素透過口より水素ヘッド16を経て、サンプラー17で送られ、分析材料と共に分離カラム18に送り込まれる。そして水素イオン透過膜20の前後に水素透過カラム19を配置しておくこと、従って水素イオン透過膜では測定できなかったCOやCO₂が下流の式によりCH₄に還元されて、測定可能となる。



(11)

(電解装置は図1参照)。よって水素は超純純度であり、半導体等に用いる純度の純水、純水、水分の含有率は百万分の一以下であった。約500時間、純水の電解装置(図4A)で電解したにも、電解一室の純水の純度の上下変化は認められなかった。

1. 電解装置の簡単な説明

第1図は、本発明の水素発生装置の一例を示す断面図、第2図は、本発明の水素発生装置を電解の水素発生装置及びガスクロマトグラフと組合せた応用例を示す断面図である。

- | | |
|----------|----------|
| 1…電解装置 | 2…電解装置 |
| 3…水素透過膜 | 4…水素透過口 |
| 5…水素透過口 | 6…水素透過口 |
| 7…水素透過口 | 16…水素ヘッド |
| 17…サンプラー | 18…分離カラム |

代 理 人 井 上 砂 川 五 郎
(150-1名)

(12)

次に、実施例について本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

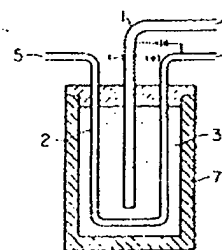
実施例1

パラジウム75%及び白金25%より成り、一層が厚み0.5mmの厚さを有する。形状としては、材質、内外径が純度と同一で全長60cmのU字形管を使用した。KOH 6.25g、LiOH 0.04g及び水22.5gより成る電解液を入れたポリ四弗化エチレン製電解槽に、電解と電解との1室を2〜3mmの間隔で、ポリ四弗化エチレン製電解槽に通して、電解した。

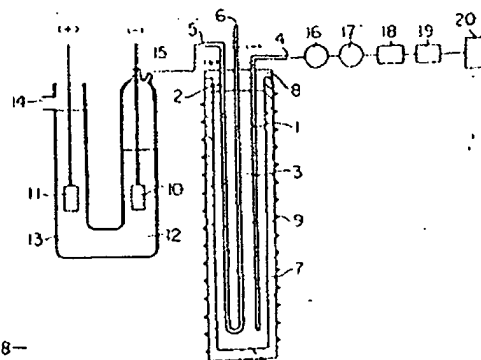
このように電解した水素発生装置を外側のヒーターで加熱して約200℃に保持した。電解の水素発生装置より、純度純度水素発生装置の水素を50ml/分の割合で導入し、その際水素ガスに不純物の影響を減らすため純水、酸素、窒素及び炭酸ガス等を1〜10%導入して実験を行った。電解も約1Aで電解を行ったところ、第2図からの7ml/分の割合で水素が発生し

(12)

第1図



第2図



特 許 正 明

昭和30年8月 7日

特許庁長官 片 岡 武 蔵

1. 発明の名称 昭和30年の特許第171号

2. 発明の名称

通気管に於ける水蒸気の発生方法及び発生装置

3. 発明をする者

発明者の姓名 : 野村 昭 夫

住所 東京都三鷹市北町2-3-7

氏名 田 村 孝 夫

4. 代理人

住所 東京都渋谷区神南2-2-39-417

電話 (402) 9088

氏名 井 上 正 三 (6334) 田 村 孝 夫

井 上 正 三 (6403) 田 村 孝 夫

5. 発明の目的

目 的

6. 発明の概要

発明の概要は、特許第171号の明細書に記述されている。



- 1 -

ノズル、汽化ガスの出口部等にビークが記録

され、不純物ピークは認められなかった。

右記の不純物ピークは、通気管の出口から出

てきた、水蒸気によるものである。

2. 発明の目的

1) 発明の目的は、昭和30年の特許第171号の記

載を参照する。

2. 発明の目的

発明の目的は、昭和30年の特許第171号の記

載を参照する。通気管の出口部等にビークが記録

され、不純物ピークは認められなかった。

右記の不純物ピークは、通気管の出口から出

てきた、水蒸気によるものである。

通気管の出口部等にビークが記録され、不純物

ピークは認められなかった。

右記の不純物ピークは、通気管の出口から出

てきた、水蒸気によるものである。

通気管の出口部等にビークが記録され、不純物

ピークは認められなかった。

右記の不純物ピークは、通気管の出口から出

てきた、水蒸気によるものである。

通気管の出口部等にビークが記録され、不純物

ピークは認められなかった。

右記の不純物ピークは、通気管の出口から出

てきた、水蒸気によるものである。

- 2 -